

PAT-NO: JP02000030911A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000030911 A
TITLE: PHOSPHATE COATING FILM FOR VARISTOR
AND ITS METHOD
PUBN-DATE: January 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------------|---------|
| CLINTON, CAROLINE | N/A |
| SPALDING, TREVOR | N/A |
| CONNELL, ANDREW MARK | N/A |
| BARRETT, JOHN | N/A |
| ROHAN, JAMES | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------|---------|
| HARRIS CORP | N/A |

APPL-NO: JP11177824

APPL-DATE: June 24, 1999

INT-CL (IPC): H01C007/10, C23C022/07

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To plate only the end terminal of a varistor with an electrically conductive metal by forming an electrically insulating phosphate coating film on the main body of the varistor by causing a reaction between an oxide semiconductor exposed on the surface of the main body and a phosphate and, thereafter, saturating the main body in a plating solution.

SOLUTION: Each electrode 26 of a varistor has a

contacting section 28 and the end terminal 30 of the varistor covers the terminal area 32 of the main body 22 of the varistor and comes into contact with the electrodes 26. The part of the main body 22 which is not covered with the terminal 30 is coated with an electrically insulating zinc phosphate layer 35. The layer 34 is formed in a passivation process in which a reaction is caused between a metal oxide semiconductor layer 24 exposed on the external surface of the main body 22 and a phosphate solution. Then the main body 22 is plated with an electrically conductive metal, such as nickel, thin-lead, etc. Therefore, an electrically conductive metallic layer 36 can be formed only on the end terminal 30.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30911

(P2000-30911A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 C 7/10

H 0 1 C 7/10

C 2 3 C 22/07

C 2 3 C 22/07

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-177824

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(31) 優先権主張番号 09/108961

(32) 優先日 平成10年7月2日 (1998.7.2)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591268346

ハリス・コーポレーション

HARRIS CORPORATION

アメリカ合衆国、フロリダ州 32919、メ

ルバーン、ウエスト ナサ ブルバード

1025

(72) 発明者 キャロリン クリントン

アイルランド、カウンティー ラウス、ド

ナロー ドラウド、ラフグレンジ

(74) 代理人 100071526

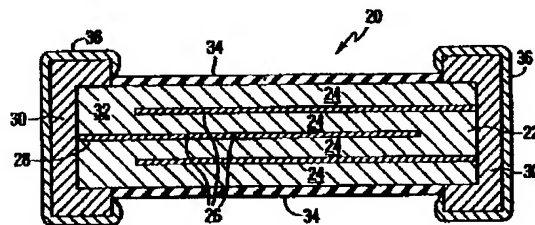
弁理士 平田 忠雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリスタのためのりん酸塩被膜および方法

(57) 【要約】

析出された無機の電氣的絶縁層を備えた半導体デバイスを提供する方法は、露出された半導体表面および電氣的伝導性末端端子を包含している。このデバイスはりん酸溶液中で飽和されて、金属末端端子上ではなく、半導体の露出された表面上にりん酸塩層を形成する。このデバイスはその後、従来のめっき方法でめっきされ、そしてそのめっきは末端端子上にのみもたらされる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 非線形抵抗デバイス用の本体を提供する工程であって、該本体の外側は末端端子が設けられる端子領域を除いて半導体酸化物を含んで成るセラミックであるものと、

(b) リン酸溶液を本体と反応させて、露出された半導体酸化物上に電気的絶縁性りん酸塩被膜を形成する工程であって、末端端子はりん酸塩により塗被されないものと、

(c) めっき溶液中で本体を飽和させ、それにより該本体を電気的伝導性金属で塗被する工程とを含んで成り、りん酸塩が末端端子より活性が低い故に、その電気的伝導性金属は本体のりん酸塩塗被部分上に形成されることはなく、めっき溶液中でデバイスを飽和させるに先立って、そのデバイスを電気的にチャージする工程を含み、りん酸塩が電気的に伝導性ではないが故に、電気的伝導性金属が本体のりん酸塩塗被部分に形成されることはないことを特徴とする非線形抵抗デバイスの製造方法。

【請求項2】 末端端子が、銀、銀-白金および銀-パラジウムから成る群から選択される金属の層を含んで成り、そして本体が酸化亜鉛または酸化鉄を含んで成る請求項1記載の方法。

【請求項3】 本体はモル%において、酸化亜鉛94-98%および酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化アンチモン、酸化ホウ素、酸化クロム、酸化ケイ素、硝酸アルミニウムから成る添加物の群から選択される1種類以上の添加物2-6%を含んで成り、ここにおいてりん酸溶液はりん酸、1種類以上の酸化亜鉛、酸化鉄、亜鉛塩または鉄塩およびpH調節剤を含んで成る請求項2記載の方法。

【請求項4】 本体を飽和させる工程が、pH1乃至5を有するりん酸溶液中に本体を10乃至50分間15℃乃至70℃において沈める工程を含んで成り、そして好ましくはりん酸溶液がpH2乃至4を有し、本体を飽和させる工程が、pH約2.5を有するりん酸溶液中に本体を25乃至35分間40℃乃至45℃において沈める工程を含んで成り、または本体を飽和させる工程が、その本体をりん酸溶液でスプレーする工程を含んで成ることを包含する請求項3記載の方法。

【請求項5】 (a) 1層以上の酸化亜鉛層から成る露出された表面によって分離された2個の外側電気伝導性金属末端端子を含んで成る未塗被のバリスタを提供する工程と、

(b) pH1乃至5を有するりん酸溶液中でデバイスを10乃至50分間15℃乃至70℃において飽和させる工程とを含んで構成され、

そのりん酸溶液が酸化亜鉛層の露出された表面と反応して、電気的絶縁性りん酸塩被膜を形成し、そしてこの場合、りん酸溶液がpH約2乃至4を有することを特徴と

するバリスタのために電気的絶縁性被膜を提供する方法。

【請求項6】 バリスタを約100℃で約15分間乾燥する工程を包含する請求項5記載の方法。

【請求項7】 (a) デバイス用の本体を提供する工程であって、該本体の外側は末端端子領域を除いて金属酸化半導体材料であるものと、

(b) リン酸溶液を本体と反応させて、本体外面の金属酸化半導体上に電気的絶縁性りん酸塩被膜を形成する工程であって、末端端子領域はりん酸塩により塗被されないものを含んで成り、前記反応工程がpH1乃至5を有するりん酸溶液中に本体を10乃至50分間15℃乃至70℃において沈める工程を含んで成り、末端端子領域を電気的伝導性金属により塗被する工程を包含し、りん酸塩塗被部分は金属により塗被されることはなく、また電気的伝導性金属はニッケル、すずまたはすず-鉛を含んで成ることを特徴とする非線形抵抗デバイスの製造方法。

【請求項8】 末端端子領域を電気的伝導性金属で塗被する工程が、電解または無電解めっき工程を含んで成り、この場合末端端子が、銀、銀-白金および銀-パラジウムから成る群から選択される金属の層を含んで成り、そして本体がモル%において、酸化亜鉛94-98%および酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化アンチモン、酸化ホウ素、酸化クロム、酸化ケイ素および硝酸アルミニウムから成る添加物の群から選択される1種類以上の添加物2-6%を含んで成る請求項7記載の方法。

【請求項9】 (a) 複数の金属酸化物層を有し、その間に電極を備えるデバイスであって、それらの電極は2個の外側の電気的伝導性金属末端端子の少なくとも1個と接触しており、それらの端子は金属酸化半導体層の露出された表面によって分離されるものを提供する工程と、

(b) リン酸塩を含んで成るりん酸溶液を提供する工程と、

(c) りん酸溶液中でデバイスを飽和させ、それによりりん酸溶液を金属酸化半導体層の露出された表面と反応させて、半導体層の露出された表面上にりん酸塩層を形成する工程であって、末端端子はりん酸塩により塗被されないものを含んで構成されることを特徴とする電気的絶縁性被膜を非線形抵抗デバイス上に提供する方法。

【請求項10】 (a) 金属酸化物を含んで成る露出された表面を有する半導体デバイスを提供する工程と、

(b) リン酸塩を含んで成るりん酸溶液を提供する工程と、

(c) りん酸溶液中でデバイスを飽和させ、それにより露出された金属酸化物表面上に電気的絶縁性りん酸塩層を形成する工程であって、前記りん酸塩層は酸と露出さ

れた金属酸化物表面との反応によって、また前記表面上への溶液中のりん酸塩の析出によって形成されるものを含んで構成されることを特徴とする電気的絶縁性層を半導体デバイス上に提供する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非線形抵抗デバイス、たとえばバリスタに関し、そしてより詳細には多様なめっき技術を利用するこの種の製造方法であって、ここにおいてデバイスの電気的に接触可能な末端端子のみをめ

【0002】

【従来の技術】非線形抵抗デバイスは米国特許第5,115,221号の明細書中に開示されている。図1を参照すると、デバイス10は半導体材料から成る複数の層12を含み、これは隣接する層間に電気的伝導電極14を備えている。各電極14の一部は端子領域16内に露出されるので、電気的接触がそれらによって為される。電極14は対向する端子領域の一方または双方において露出してよく、そして典型的に電極は図示するように、交互の端子領域16において露出されている。電極14の露出部分は電気的伝導末端端子18によって接触されており、この端子は端子領域16を覆っている。この種デバイスの製造は複雑であることが判明している。たとえば、末端端子18の取り付けは簡易化解決のサーチにおける困難な問題であることが判明している。望ましいのは、端子領域16がニッケルおよびわずかに鉛金属でめ

きされてはんだ付け適性を向上させ、またははんだの浸出を減少させることである。ニッケルを酸化亜鉛半導体本体にめっきする際のプロセスパラメータは特に悩みの種であり、そして複雑さの解決が求められている。

【0003】末端端子18を固着させる一つの方法は、従来のバレルめっき法を利用することであり、この場合デバイス全体がめっき溶液中に浸漬される。しかしながら、堆積された層は半導体材料、たとえば酸化亜鉛であり、めっき工程の間導電性なので、めっきがデバイスの表面全体に付着する。従って、図1に示すように、分離された末端端子を提供するためには、めっきの一部を浸漬の後機械的に除去するか、あるいは浸漬の前に、めっき溶液に対しては不溶性である有機物質から構成される一時的めっきレジストによってカバーせねばならない。しかし、めっきまたは有機めっきレジストの除去はその製造方法における余分な工程であり、またその製造工程を更に複雑にする毒性物質を含むかも知れない。末端端子18を形成する金属はデバイス上に溶射してもよく、デバイスの表面の他の部分はマスクされるものとする。数多くの製造方法にとって溶射は適切ではない。米国特許第4,316,171号明細書中に開示されるように、それは溶射が緩慢であり、そして特別なマスクの作成と共にそれに付随する付加的な工程を含むからである。従来のバ

レルめっきを用いて、電気的伝導性金属末端端子を有する半導体本体をりん酸と反応させ、末端端子を提供する前に半導体本体上にりん酸塩を選択的に形成することもまた知られている。しかしながら、この方法において、りん酸塩層は本体の表面におけるりん酸と金属酸化物との反応で、電気的絶縁金属りん酸塩層を形成することにより生成される。このプロセスが停止し、一度、露出した本体の表面が反応すると、米国特許第5,614,074号明細書におけるように、めっき工程の間に、浸蝕を受けやすい薄いりん酸塩層をもたらす。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、知られた問題を排除する方法およびデバイスを提供し、またデバイスがめっきされる前にそのデバイスの部分上に電気的絶縁性無機層を形成する方法およびデバイスを提供することである。他の目的は、りん酸溶液が堆積された酸化亜鉛半導体層の露出された表面と反応してりん酸亜鉛被膜を形成する方法およびデバイスを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は非線形抵抗デバイスの製造方法を包含し、この方法は：

(a) 非線形抵抗デバイス用の本体を提供する工程であって、該本体の外側は末端端子が設けられる端子領域を除いて半導体酸化物を含んで成るセラミックであるものと、(b) りん酸溶液を本体と反応させて、露出された半導体酸化物上に電気的絶縁性りん酸塩被膜を形成する工程であって、末端端子はりん酸塩により塗被されないものと、(c) めっき溶液中で本体を飽和させ、それにより該本体を電気的伝導性金属で塗被する工程とを含んで成り、りん酸塩が末端端子より活性が低い故に、その電気的伝導性金属は本体のりん酸塩塗被部分上に形成されることはなく、めっき溶液中でデバイスを飽和させるに先立って、そのデバイスを電気的にチャージする工程を含み、りん酸塩が電気的に伝導性ではない故に、電気的伝導性金属が本体のりん酸塩塗被部分に形成されることはないことを特徴としている。

【0006】次に、添付図面を参照しながら実施例によって本発明を説明するものとする。図2は非線形抵抗エレメント20の一実施態様を示しており、これは本体22を含んでおり、この本体は堆積した半導体層24であって、半導体層24の隣接する対の間に平面電極26を備えるものを有している。これらの半導体層24は金属酸化物、たとえば酸化亜鉛または酸化鉄を含んで成り、そして層24として純粋な金属酸化物から構成される必要はなく、主として金属酸化物から成るセラミックから構成されればよい。各電極26は接触可能部28を有してよく、これは電気的伝導性金属（好ましくは銀、銀-白金または銀-パラジウム）の末端端子30に対する電気的接続のために露出されており、末端端子は本体

5

22の端子領域32を覆い、そして電極26と接触する。末端端子30により覆われていない本体22の部分は電氣的絶縁性りん酸亜鉛層34によって塗被される。末端端子30は電氣的伝導性金属の層36によってめっきされていてもよく、これは抵抗エレメント20のために電氣的に接触可能な端部を形成する。

【0007】一実施態様において、酸化亜鉛半導体層24は以下の組成を有していてもよく、それはモル%において、酸化亜鉛94-98%および1種類以上の下記の添加物、すなわち酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マ
グネシウム、酸化ニッケル、酸化アンチモン、酸化ホウ
素、酸化クロム、酸化ケイ素、硝酸アルミニウムおよび
他の均等物2-6%である。デバイス本体22および末
端端子30は従来のように設ければよい。析出りん酸塩
層34は、本体22の外面上において露出された金属酸化
物半導体層24とりん酸溶液を反応させることによるパ
ッシベーション・プロセスによってデバイス本体22上
に形成すればよい。デバイス本体22をりん酸溶液中で
飽和させ、それによりりん酸塩層34を、露出された半
導体層24上に、その酸溶液中のりん酸塩の析出によっ
て形成する。

【0008】本体22が酸化亜鉛（または主として酸化
亜鉛を含有するセラミック）半導体層24を含んで成る
デバイス20の一実施態様において、りん酸溶液はりん
酸、酸化亜鉛または亜鉛塩ならびにpH調節剤、たとえば
アンモニアを含んで成っていればよい。パッシベーシ
ョン・プロセスの間にりん酸亜鉛が溶液中に生成し、そし
て酸化亜鉛半導体層24の露出された表面上に析出す
る。りん酸溶液はpH2乃至4を有することが望ましい
が、溶液のpHは1乃至5であればよい。反応は運転温度
15℃乃至70℃で10乃至50分で開始される。反応
に要する時間は、その反応の具体的な温度ならびにpH条
件に関して必要とされる層の厚さに依存する。反応の運
転条件はまた、異なった半導体装置デザインに適応させ
るために特定された範囲内で変更してもよい。

【0009】例として、りん酸（85%）1部を脱イ
オン水100部に加えればよい。その溶液のpHを2に修正
し、そしてその溶液を30℃を超える温度に加熱する。
本体22と共に固着させた末端端子30をアセトンで洗
浄し、そして約100℃で10分間乾燥する。この洗浄
したデバイスをりん酸溶液中に30分間沈めて、層34
をもたらす。層34が塗布された後、本体を脱イオン水
で清浄にし、そして約100℃で約15分間乾燥する。
層34は末端端子30には付着しない。それは末端端子
30内の銀または銀-白金がりん酸によって影響を受け
ないからである。りん酸溶液はまた、デバイスを液中に
沈める代わりにスプレーによって適用してもよい。りん
酸亜鉛層34が塗布された後、そのデバイスを電氣的伝
導性金属、たとえばニッケルおよびすず-鉛でめっきし
て層36をもたらす。従来のバレルめっき法を利用して

6

もよいが、めっき溶液のpHは約4.0乃至6.0に保持
することが望ましい。バレルめっき法において、そのデ
バイスは電氣的伝導性となり、そしてめっき材料はデバ
イスの電氣的にチャージされた部分に付着する。バレル
めっきの間に、層36の金属めっきがりん酸亜鉛層34
をめっきすることはない。それはりん酸亜鉛が電氣的に
伝導性ではないからである。りん酸亜鉛層34は電氣的
に絶縁性であり、そして最終生成物中に保持されて付加
的な保護を提供する。層34はデバイスのI-V特性を
もたらすことはない。

【0010】代替的实施態様において、りん酸塩層はり
ん酸とデバイス内の金属酸化物半導体との反応によって
形成された無機酸化物層であってもよい。たとえば、酸
化亜鉛の代わりに半導体は酸化鉄、フェライトなどであ
ってもよい。

【0011】他の代替的实施態様において、上記した方
法を他のタイプの電子デバイスの製造に利用してもよ
い。たとえば、高エネルギーディスクバリスタはその側
面にガラスまたはポリマー絶縁層を有している。図3を
参照すると、ガラスまたはポリマーの代わりに、ディス
クバリスタ40は上で論述した方法において形成された
りん酸塩の絶縁層42を有している。

【0012】析出された無機の電氣的絶縁層を備えた半
導体デバイスを提供する方法は、露出された半導体表面
および電氣的伝導性末端端子を包含している。このデバ
イスはりん酸溶液中で飽和されて、金属末端端子上では
なく、半導体の露出された表面上にりん酸塩層を形成す
る。このデバイスはその後、従来のめっき方法でめっき
され、そしてそのめっきは末端端子上にのみもたらされ
る。

【図面の簡単な説明】

【図1】知られたバリスタを示す斜視図である。

【図2】本発明に係るデバイスの一実施態様を示す垂直
横断面図である。

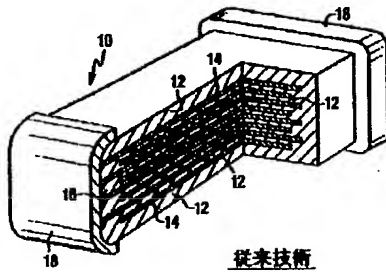
【図3】本発明に係る絶縁層をその上に備えた高エネル
ギー・ディスクバリスタを示す斜視図である。

【図4】絶縁層を備えた表面マウントデバイスを示す斜
視図である。

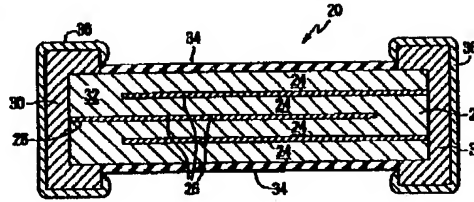
【符号の説明】

- 20 非線形抵抗エレメント
- 22 本体
- 24 半導体層
- 26 平面電極
- 28 接触可能部
- 30 末端端子
- 32 端子領域
- 34 電氣的絶縁性りん酸亜鉛層
- 36 電氣的伝導性金属層

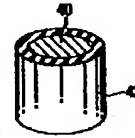
【図1】



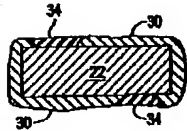
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 トレヴァー スボルディング
アイルランド、ロチェスタウン ロード
コーク、ロチェスタウン ライズ 41
(72)発明者 アンドリュー マーク コネル
アイルランド、コーク、インダストリー
アレイス 116

(72)発明者 ジョン バレット
アイルランド、パッセージ ウェスト シー、オー、コーク、ロウワー ベンブローク、ウィンディ リッジ
(72)発明者 ジェームス ロハン
アイルランド、コーク、フランクフィールド、カラ ウッズ 79